



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 103 00 262 A 1

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 4/64

C 08 F 4/02

C 08 F 4/634

C 08 F 4/642

C 08 F 4/656

C 08 F 10/06

C 08 F 10/00

(21) Aktenzeichen: 103 00 262.6

(22) Anmeldetag: 8. 1. 2003

(43) Offenlegungstag: 24. 7. 2003

(30) Unionspriorität:

02-004400 11. 01. 2002 JP
02-004401 11. 01. 2002 JP

(72) Erfinder:

Kumamoto, Shin-Ichi, Ichihara, Chiba, JP

(71) Anmelder:

Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation und Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers

(57) Bereitgestellt werden ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2) und einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur miteinander umfaßt; und ein Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers, umfassend den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, der mit dem vorstehenden Verfahren hergestellt wurde.

DE 103 00 262 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation und ein Verfahren zur Herstellung eines α -Olefins.

5 [0002] Wie in JP-A-57-63310, JP-A-58-83006 und JP-A-61-78803 offenbart, ist ein Verfahren zum Erhalt eines in hohem Maße stereoregulären Polymers durch Polymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators bekannt, der eine Kombination der folgenden Katalysatorbestandteile umfasst:

10 (1) einen Katalysatorbestandteil des Trägertyps, erhalten durch Aufbringen einer vierwertigen Titanhalogenidverbindung auf ein Magnesiumhalogenid als Träger,
(2) eine Organoaluminiumverbindung (Cokatalysator) und
(3) eine Organosiliciumverbindung (dritter Bestandteil).

15 [0003] Weiter ist, wie in JP-A-7-216017 offenbart; auch ein Verfahren zum Erhalt eines in hohem Maße stereoregulären Polymers durch Polymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators bekannt, umfassend eine Kombination der folgenden Katalysatorbestandteile:

20 (1) einen festen Katalysatorbestandteil, erhalten gemäß einem Verfahren, umfassend die Schritte:
(i) Reduktion einer Titanverbindung mit einer Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer Organosiliciumverbindung und einer Esterverbindung zum Erhalt eines festen Produkts,
(ii) Behandeln des festen Produkts mit einer Esterverbindung, und
(iii) Behandeln des behandelten Produkts mit entweder einem Gemisch einer Etherverbindung und Titanchlorid oder einem Gemisch einer Etherverbindung, Titantrachlorid und einer Esterverbindung zum Erhalt des gewünschten festen Katalysatorbestandteils, der eine dreiwertige Titanverbindung enthält,
25 (2) eine Organoaluminiumverbindung (Cokatalysator) und
(3) eine Organosiliciumverbindung (dritter Bestandteil).

30 [0004] Außerdem ist, wie in JP-A-10-212319 offenbart, auch ein Verfahren zum Erhalt eines in hohem Maße stereoregulären Polymers durch Polymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators bekannt, der eine Kombination der folgenden Katalysatorbestandteile umfasst:

35 (1) einen festen Katalysatorbestandteil, erhalten gemäß einem Verfahren, umfassend die Schritte:
(i) Reduktion einer Titanverbindung mit einer Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer Organosiliciumverbindung und einer Esterverbindung zum Erhalt eines festen Produkts,
(ii) Behandeln des festen Produkts mit einem Gemisch einer Etherverbindung und Titantrachlorid,
(iii) weiter Behandeln des behandelten Produkts mit einer organischen Säurehalogenidverbindung, und
40 (iv) noch weiter Behandeln des erhaltenen behandelten Produkts mit entweder einem Gemisch einer Etherverbindung und Titantrachlorid oder einem Gemisch einer Etherverbindung, Titantrachlorid und einer Esterverbindung zum Erhalt des gewünschten festen Katalysatorbestandteils, der eine dreiwertige Titanverbindung enthält,
(2) eine Organoaluminiumverbindung (Cokatalysator) und
(3) eine Organosiliciumverbindung (dritter Bestandteil).

45 [0005] Gemäß den vorstehend erwähnten Verfahren kann ein in hohem Maße stereoreguläres Polymer durch ein Verfahren ohne Extraktion und ohne Entaschung hergestellt werden. Jedoch ist erwünscht, weiter die Qualität des in hohem Maße stereoregulären Polymers zu verbessern.

[0006] Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisationskatalysators bereitzustellen: der zum Erhalt eines α -Olefinspolymers hoher Qualität geeignet ist, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen α -Olefinspolymers bereitzustellen.

50 [0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation bereit, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2) und einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur miteinander umfaßt.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation bereit, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer Alkoxy Siliciumverbindung (4) miteinander umfaßt.

55 [0009] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation bereit, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer 1,3-Dietherverbindung (4) miteinander umfaßt.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation bereit, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer Piperidinverbindung (4) miteinander umfaßt.

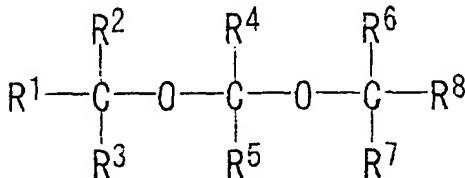
60 [0011] Die vorliegende Erfindung stellt weiter ein Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinspolymers bereit, das den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation umfaßt, wobei der Katalysator gemäß einem der vorstehend erwähnten Verfahren zur Herstellung eines

Katalysators zur α -Olefinpolymerisation erhalten wird.

[0012] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur ist eine als sogenannter externer Donor verwendete Verbindung. Als solche Verbindung wird eine Verbindung der folgenden Formel veranschaulicht. In der Formel sind R² bis R⁷ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; und sind R¹ und R⁸ unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei beide durch R¹ und R⁸ dargestellten Reste miteinander verbunden sind oder ein Kohlenstoffatom am linken Ende, an das R¹ gebunden ist, und ein Kohlenstoffatom am rechten Ende, an das R⁸ gebunden ist, direkt verbunden sind (in letzteren Fall sind weder R¹ noch R⁸ vorhanden).

5

10



15

[0013] Beispiele von R² bis R⁷ sind ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, Neopentyl-, Cyclopentyl-, n-Hexyl-, Iso-Hexyl-, Cyclohexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl-, iso-Decyl-, Phenyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, iso-Propoxy-, n-Butoxy-, iso-Butoxy-, tert-Butoxy-, n-Pentoxy-, iso-Pentoxy-, Neopentoxy-, n-Hexoxy- und iso-Hexoxygruppe.

20

[0014] Beispiele einer bevorzugten Verbindung der vorstehenden Formel sind 1,3-Dioxolan, 2-Methyl-1,3-dioxolan, 4-Methyl-1,3-dioxolan, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan, 2-Methoxy-1,3-dioxolan, 4-Methoxy-1,3-dioxolan, 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan, 1,3-Dioxan, 2-Methyl-1,3-dioxan, 4-Methyl-1,3-dioxan, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan, 2,4-Dimethoxy-1,3-dioxan, 1,3-Dioxepan, 2-Methyl-1,3-dioxepan, 4-Methyl-1,3-dioxepan, 5-Methyl-1,3-dioxepan, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxepan, 2,5-Dimethyl-1,3-dioxepan, 2-Methoxy-1,3-dioxepan, 4-Methoxy-1,3-dioxepan, 5-Methoxy-1,3-dioxepan und s-Trioxan. Unter ihnen ist 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxepan oder s-Trioxan besonders bevorzugt.

25

[0015] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- ist eine als sogenannter externer Donor verwendete Verbindung. Als solche Verbindung wird eine Verbindung der vorstehenden Formel veranschaulicht. In der Formel sind R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Jeder durch R¹ bis R⁸ veranschaulichte Rest kann miteinander gebunden werden, und beliebige zwei von drei Kohlenstoffatomen, an die R¹ bis R⁸ gebunden sind, können direkt miteinander verbunden werden. Zum Beispiel können ein zentrales Kohlenstoffatom, an das R⁴ gebunden ist, und ein Kohlenstoffatom am rechten Ende, an das R⁶ gebunden ist, direkt miteinander verbunden sein. In diesem Fall ist weder R⁴ noch R⁶ vorhanden. Beispiele von R¹ bis R⁸ sind ähnlich zu den für die vorstehend erwähnten Reste R² bis R⁷ veranschaulichten.

30

[0016] Beispiele einer Verbindung, in der keine Kombination von R¹ bis R⁸ verbunden ist, sind Dimethylacetal, Diethylacetal, Propylenaldehyddimethylacetal, n-Octylaldehyddimethylacetal, Benzaldehyddimethylacetal, 2,2-Dimethoxypropan, 3,3-Dimethoxyhexan und 2,6-Dimethyl-4,4-dimethoxyheptan.

40

[0017] Beispiele von Verbindungen, in denen irgendwelche Reste von R¹ bis R⁸ miteinander gebunden sind, oder Beispiele der Verbindungen, in denen beliebige zwei Kohlenstoffatome von drei Kohlenstoffatomen mit Bindungen an R¹ bis R⁸ direkt miteinander gebunden sind, sowie jede vorstehend veranschaulichte Verbindung als Verbindung mit der Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in ihrer geschlossenen Ringstruktur sind 1,1-Dimethoxycyclopantan, 1,1-Dimethoxycyclohexan, 1,1-Diethoxycyclopantan, 1,1-Diethoxycyclohexan, 2-Methoxytrimethylenoxid, 2-Ethoxytrimethylenoxid, 2,4-Dimethoxytrimethylenoxid, 2,4-Diethoxytrimethylenoxid, 2-Methoxytetrahydrofuran, 2-Ethoxytetrahydrofuran, 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, 2,5-Diethoxytetrahydrofuran, 2-Methoxytetrahydropyran, 2-Ethoxytetrahydropyran, 2,6-Dimethoxytetrahydropyran und 2,6-Diethoxytetrahydropyran. Unter ihnen ist eine Verbindung, in der R¹ und R⁸ aneinander gebunden sind, oder eine Verbindung bevorzugt, in der R¹ und R⁸ nicht vorhanden sind und zwei an jedem der Reste R¹ und R⁸ gebundene Kohlenstoffatome direkt aneinander gebunden sind, genauer eine Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur. Besonders bevorzugt ist 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxepan oder s-Trioxan.

45

50

[0018] Ein bevorzugtes Beispiel der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Alkoxy siliciumverbindung ist das der folgenden Formel. In der Formel ist R³ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein Heteroatome enthaltender Substituent; R⁴ ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; r ist eine Zahl, die $0 \leq r < 4$ erfüllt; und alle Reste R³ und alle Reste R⁴ sind jeweils gleich oder voneinander verschieden.

55



60

[0019] Beispiele von R³ als Kohlenwasserstoffrest in der vorstehenden Formel sind lineare Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Pentylgruppen; verzweigte Alkylreste, wie Isopropyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl- und tert-Amylgruppen; Cycloalkylreste, wie eine Cyclopentylgruppe; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen; Cycloalkenylreste, wie eine Cyclopentenylgruppe; und Arylreste, wie Phenyl- und Tolylgruppen. Beispiele von R⁴ als Kohlenwasserstoffrest in der vorstehenden Formel sind die gleichen Reste wie diese Reste.

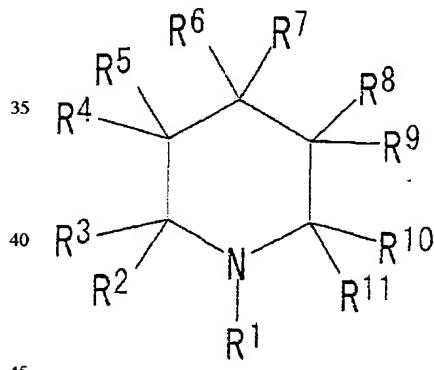
65

[0020] Beispiele des Heteroatoms in R³ als Heteroatome enthaltende Substituenten in der vorstehenden Formel sind ein Sauerstoffatom, Stickstoffatom, Schwefelatom und Phosphoratom. Beispiele des Heteroatome enthaltenden Substituenten sind eine Dimethylamino-, Methylethylamino-, Diethylamino-, Ethyl-n-propylamino-, Di-n-propylamino-, Pyr-

DE 103 00 262 A 1

rolyl-, Pyridyl-, Pyrrohdinyl-, Piperidinyl-, Perhydroindolyl-, Perhydroisoindolyl-, Perhydrochinolyl-, Perhydrocarbazolyl-, Perhydroacridinyl-, Furyl-, Pyranyl-, Perhydrofuryl- und Thienylgruppe. Unter ihnen ist ein Substituent bevorzugt, in dem das Heteroatom in der Lage ist, eine direkte Bindung an ein Siliciumatom in einer Alkoxysiliciumverbindung einzugehen.

- 5 [0021] Eine bevorzugte Alkoxysiliciumverbindung ist eine Alkoxysiliciumverbindung mit mindestens einem Rest R³, der ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom direkt gebunden an ein Siliciumatom in der vorstehenden Formel aufweist. Beispiele bevorzugter Alkoxysiliciumverbindungen sind Diisopropyldimethoxysilan, Diisobutylidimethoxysilan, Diter-butylidimethoxysilan, tert-Butylmethyldimethoxysilan, tert-Butylethylidimethoxysilan, tert-Butyl-n-propylidemethoxysilan, tert-Butyl-n-butylidimethoxysilan, tert-Amylmethyldimethoxysilan, tert-Amylethylidimethoxysilan, tert-Arnyl-n-propylidemethoxysilan, tert-Amvyl-n-butylidemethoxysilan, Isobutylisopropyldimethoxysilan, tert-Butylisopropyldimethoxysilan, Dicyclobutylidimethoxysilan. Cyclobutylisopropyl-dimethoxysilan, Cyclobutylisobutylidemethoxysilan. Cyclobutyl-tert-butylidimethoxysilan, Dicyclopentylidemethoxysilan, Cyclopentylisopropylidemethoxysilan, Cyclopentylisobutylidemethoxysilan, Cyclopentyl-tert-butylidemethoxysilan, Dicyclohexylidemethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexylethyldimethoxysilan, Cyclohexylisopropylidemethoxysilan, Cyclohexylisobutylidemethoxysilan, Cyclohexyl-tert-butylidemethoxysilan, Cyclohexylcyclopentylidemethoxysilan, Cyclohexylphenyldimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Phenylmethylidimethoxysilan, Phenylisopropyldimethoxysilan, Phenylisobutylidemethoxysilan, Phenyl-tert-butylidemethoxysilan, Phenylcyclopentylidemethoxysilan, Diisopropyldiethoxysilan, Diisobutylidethoxysilan, Di-tert-butylidethoxysilan, tert-Butylmethyldiethoxysilan, tert-Butylethylidethoxysilan, tert-Butyl-n-propylidethoxysilan, tert-Buryl-n-butylidethoxysilan, tert-Amylmethyldierhoxyilan, tert-Amylethylidethoxysilan, tert-Amyl-n-propylidethoxysilan, tert-Amyl-n-butylidethoxysilan, Dicyclopentyldiethoxysilan, Dicyclohexylidethoxysilan, Cyclohexylmethyldiethoxysilan, Cyclohexylethyldiethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, Phenylmethylidethoxysilan, 2-Norbornanylidemethoxysilan, Bis(perhydrochinolino)dimethoxysilan, Bis(perhydroisochinolino)imethoxysilan, (Perhydrochinolino)(perhydroisochinolino)dimethoxysilan, (Perhydrochinolino)methyldimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)methyldimethoxysilan, (Perhydrochinolino)ethyldimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)ethyldimethoxysilan, (Perhydrochinolino)(n-propyl)dimethoxysilan, (Perhydroisochinolino)(n-propyl)dimethoxysilan, (Perhydrachinolino)(tert-butyl)dimethoxysilan.
- 10 [0022] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Piperidinverbindung bedeutet eine Verbindung mit einer Piperidinstruktur. Als Verbindung kann eine Verbindung der folgenden Formel veranschaulicht werden. In der Formel sind R¹ bis R¹¹ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein linearer, verzweigter oder alicyclischer Alkyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen.



- 45 [0023] Beispiele der Verbindungen sind 1-Methylpiperidin, 1-Ethylpiperidin, 1-n-Propylpiperidin, 1-Isopropylpiperidin, 2-Methylpiperidin, 2-Ethylpiperidin, 2-n-Propylpiperidin, 2-Isopropylpiperidin, 3-Methylpiperidin, 3-Ethylpiperidin, 3-n-Propylpiperidin, 3-Isopropylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 4-Ethylpiperidin, 4-n-Propylpiperidin, 4-Isopropylpiperidin, 1,2-Dimethylpiperidin, 1,3-Dimethylpiperidin, 1,4-Dimethylpiperidin, 2,3-Dimethylpiperidin, 2,3-Diethylpiperidin, 2,4-Dimethylpiperidin, 2,4-Diethylpiperidin, 2,5-Dimethylpiperidin, 2,5-Diethylpiperidin, 2,6-Dimethylpiperidin, 2,6-Diethylpiperidin, 2,6-n-Propylpiperidin, 2,6-Diisopropylpiperidin, 2,4,6-Trimethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin 2,2,6,6-Tetraethylpiperidin und eine Kombination von zwei oder mehreren davon. Unter ihnen ist 2,6-Dimethylpiperidin oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin bevorzugt.
- 50 [0024] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete feste Katalysatorbestandteil kann ein auf dem Fachgebiet bekannter sein. Beispiele des festen Katalysatorbestandteils sind die in JP-B-46-34092, JP-B-47-41676, JP-B-55-23561, JP-B-57-24361, JP-B-52-39431, JP-B-52-36786, JP-B-1-28049, JP-B-3-43283, JP-A-4-80044, JP-A-55-52309, JP-A-58-21405, JP-A-61-181807, JP-A-63-142008, JP-A-339319, JP-A-54-148093, JP-A-4-227604, JP-A-6-2933, JP-A-64-6006, JP-A-6-179720, JP-B-7-116252, JP-A-8-134124, JP-A-9-31119, JP-A-11-228628, JP-A-11-80234 und JP-A-11-322833 offenbarten.
- 55 [0025] Ein bevorzugter fester Katalysatorbestandteil ist der der weiter einen Elektronendonator, sowie Ti, Mg und Halogenatome, aufweist. Als Elektronendonator sind Ester organischer Säuren oder Ether bevorzugt, die beide nachstehend aufgeführt werden.
- 60 [0026] Als Verfahren zur Herstellung des festen Katalysatorbestandteils werden die folgenden Verfahren 1 bis 5 veranschaulicht. Von diesen ist Verfahren 5 bevorzugt.
- 65 [0027] Verfahren 1: Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer Magnesiumhalogenidverbindung und einer Titanverbindung miteinander.
- [0028] Verfahren 2: Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer Magnesiumhalogenidverbindung, eines Elektronendonors und einer Titanverbindung miteinander.

Verfahren 3: Verfahren, umfassend die Schritte (i) Lösen einer Magnesiumhalogenidverbindung und einer Titanverbindung in einem Elektronendonor-Lösungsmittel zum Bilden einer Lösung und dann (ii) Tränken der Lösung auf eine Trägersubstanz.

Verfahren 4: Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens einer Dialkoxytmagnesiumverbindung, einer Titanhalogenidverbindung und eines Elektronendonors miteinander.

Verfahren 5: Verfahren, umfassend den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Bestandteils, der ein Magnesiumatom, ein Titanatom und einen Kohlenwasserstoffoxyrest enthält, einer Halogenverbindung und eines Elektronendonors und/oder eines organischen Säurehalogenids miteinander.

[0027] Der vorstehend erwähnte feste Bestandteil ist eine feste Substanz, die mindestens ein Magnesiumatom, ein Titanatom und einen Kohlenwasserstoffoxyrest enthält. Der Gehalt des Kohlenwasserstoffoxyrests im festen Bestandteil ist vorzugsweise nicht geringer als 20 Gew.-% und stärker bevorzugt nicht geringer als 25 Gew.-%, mit der Maßgabe, dass die Menge des festen Bestandteils 100 Gew.-% beträgt.

[0028] Ein bevorzugter fester Bestandteil wird durch Reduktion einer Titanverbindung der folgenden Formel [I] mit einer Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer Organosiliciumverbindung mit einer Si-O-Bindung erhalten. In diesem Fall ist bevorzugt, dass eine Esterverbindung als optionaler Bestandteil im Hinblick auf die Verbesserung der Polymerisationsaktivität und stereoregulären Polymerisationsfähigkeit eines erhaltenen Polymerisationskatalysators gleichzeitig vorhanden ist. In der folgenden Formel [I] ist a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise $1 \leq a \leq 5$ und stärker bevorzugt 1 2 oder 4; R^2 ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und X^2 ist ein Halogenatom oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wobei alle Reste X^2 gleich oder voneinander verschieden sein können.



[0029] Beispiele der vorstehend erwähnten Organosiliciumverbindung sind die durch die folgenden Formeln wiedergegebenen. In diesen Formeln ist R^{10} ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; sind R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom: ist t eine Zahl, die $0 < t \leq 4$ erfüllt; ist u eine ganze Zahl von 1 bis 1000; und ist v eine ganze Zahl von 2 bis 1000.

$\text{Si}(\text{OR}^{10})_4\text{R}^{11}_{4-t}$
 $\text{R}^{12}(\text{R}^{13}_2\text{SiO})_u\text{SiR}^{14}_3$ und
 $(\text{R}^{15}_2\text{SiO})_v$

[0030] Spezielle Beispiele der Organosiliciumverbindung sind Tetramethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Triethoxyethylsilan, Diethoxydiethylsilan, Ethoxytriethylsilan, Tetra-iso-propoxysilan, Di-iso-propoxydi-isopropylsilan, Tetrapropoxysilan, Dipropoxydipropylsilan, Tetrabutoxysilan, Dibutoxydibutylsilan, Dicyclopentoxidiethylsilan, Diethoxydiphenylsilan, Cyclohexyloxytrimethylsilan, Phenoxytrimethylsilan, Tetraphenoxyxilan, Triethoxyphenylsilan, Hexamethyldisiloxan, Hexaethyldisiloxan, Hexapropyldisiloxan, Octaethyltrisiloxan, Dimethylpolysiloxan, Diphenylpolysiloxan, Methylhydropolysiloxan und Phenylhydropolysiloxan.

[0031] Unter den vorstehend erwähnten drei Formeln sind Alkoxy silanverbindungen der ersten Formel bevorzugt, in der t eine Zahl ist, die $1 \leq t \leq 4$ erfüllt. Von diesen sind Tetraalkoxy silanverbindungen mit $t = 4$ besonders bevorzugt und am stärksten bevorzugt ist Tetraethoxysilan.

[0032] Beispiele von R^2 in der vorstehenden Formel [I] sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, Amyl-, iso-Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecylgruppen; Arylreste, wie Phenyl-, Cresyl-, Xylyl- und Naphthylgruppen; Cycloalkylreste, wie Cyclohexyl- und Cyclopentylgruppen; Allylreste, wie eine Propenylgruppe; und Aralkylreste, wie eine Benzylgruppe. Unter diesen sind Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Arylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt und lineare Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen insbesondere bevorzugt.

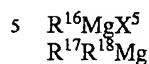
[0033] Als durch X^2 in der vorstehenden Formel [I] dargestelltes Halogenatom werden ein Chlor-, Brom- und Jodatom veranschaulicht. Von diesen ist ein Chloratom besonders bevorzugt. Als Kohlenwasserstoffoxyreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die durch X^2 dargestellt werden, werden die Kohlenwasserstoffoxyreste mit den gleichen Resten wie der vorstehend erwähnte Rest R^2 veranschaulicht. Ein Alkoxyrest mit einem linearen Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist als X^2 besonders bevorzugt.

[0034] Beispiele der Titanverbindungen der vorstehenden Formel [I] sind Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetra-iso-propoxytitan, Tetra-n-butoxytitan, Tetra-iso-butoxytitan, n-Butoxytitantrichlorid, Di-n-butoxytitandichlorid, Tri-n-butoxytitantchlorid, Di-n-tetraisopropylpolytitanat (ein Gemisch von Verbindungen mit $a = 2$ bis 10), Tetra-n-butylpolytitanat (ein Gemisch von Verbindungen mit $a = 2$ bis 10), Tetra-n-hexylpolytitanat (ein Gemisch von Verbindungen mit $a = 2$ bis 10), Tetra-n-octylpolytitanat (ein Gemisch von Verbindungen mit $a = 2$ bis 10), ein Kondensat von Tetraalkoxytitan, erhalten durch Umsetzung einer Tetraalkoxytitanverbindung mit einer kleinen Menge Wasser, und eine Kombination von mindestens zwei dieser Verbindungen. Unter ihnen ist Tetra-n-butoxytitan, Tetra-n-butyltitandimer oder Tetra-n-butyltitantetramer besonders bevorzugt.

[0035] Die vorstehend aufgeführte Organomagnesiumverbindung bedeutet jede Organomagnesiumverbindung mit einer Magnesium-Kohlenstoff-Bindung. Unter ihnen ist eine Grignard-Verbindung oder eine Dikohlenwasserstoff-Magne-

DE 103 00 262 A 1

sium-Verbindung der folgenden Formeln besonders bevorzugt. In den Formeln ist Mg ein Magnesiumatom; jeder der Reste R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R¹⁷ und R¹⁸ können gleich oder voneinander verschieden sein; und t ist ein Halogenatom.



[0036] Spezielle Beispiele von R¹⁶ bis R¹⁸ sind Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkenylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, iso-Amyl-, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Phenyl- und Benzylgruppen. Es ist besonders empfehlenswert, die Grignard-Verbindung in Form einer Etherlösung davon im Hinblick auf die Eigenschaften des erhaltenen Katalysators zu verwenden.

[0037] Es ist möglich, die Organomagnesiumverbindung in Kombination mit einer Organometallverbindung zum Bilden eines in Kohlenwasserstoff löslichen Komplexes zu verwenden. Beispiele der Organometallverbindungen sind Verbindungen von Li, Be, B, Al und Zn.

15 [0038] Als vorstehend erwähnte Esterverbindung werden ein Monocarbonsäureester und ein Polycarbonsäureester veranschaulicht. Als diese Verbindungen werden zum Beispiel gesättigte aliphatische Carbonsäureester, ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, alicyclische Carbonsäureester und aromatische Carbonsäureester aufgeführt.

20 [0039] Spezielle Beispiele der Esterverbindungen sind Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurephenylester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Buttersäureethylester, Valeriansäureethylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Benzoësäureethylester, Benzoësäurebutylester, Toluësäuremethylester, Toluësäureethylester, Anissäureethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäuredibutylester; Malonsäurediethylester, Malonsäuredibutylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Itaconsäurediethylester, Itaconsäuredibutylester, Phthalsäuremonoethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäuremethylethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-iso-propylester, Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäuredi-iso-butylester, Phthalsäuredi-n-octylester und Phthalsäurediphenylester. Unter ihnen sind ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, wie Methacrylsäureester und Maleinsäureester, und aromatische Carbonsäureester, wie Phthalsäureester, bevorzugt. Phthalsäuredialkylester sind insbesondere bevorzugt.

25 [0040] Die Titanverbindung, Organosiliciumverbindung und Esterverbindung werden vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder mit ihm verdünnt und dann verwendet. Beispiele des Lösungsmittels sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan und Decan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylool; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Decalin; und Etherverbindungen, wie Diethylether, Dibutylether, Di-iso-amylether und Tetrahydrofuran.

30 [0041] Die Temperatur der Reduktionsreaktion beträgt üblicherweise -50 bis 70°C, vorzugsweise -30 bis 50°C und insbesondere bevorzugt -25 bis 35°C. Die für die Reduktionsreaktion erforderliche Zeit ist nicht besonders beschränkt und beträgt üblicherweise etwa 30 Minuten bis etwa 6 Stunden. Nach Durchführen der Reaktion bei der vorstehend erwähnten Temperatur, ist es möglich, weiter die Nachreaktion bei einer Temperatur von 20 bis 120°C durchzuführen.

35 [0042] Die in der Reduktionsreaktion verwendeten Verbindungen können in Kombination mit einem porösen Träger, wie einem anorganischen Oxid oder einem organischen Polymer, verwendet werden, damit das erhaltene feste Produkt in den porösen Träger getränkt wird. Der poröse Träger kann ein herkömmlicher sein. Beispiele des porösen Trägers sind poröse anorganische Oxide, wie SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ und ZrO₂; und organische poröse Polymere, wie Polystyrol, Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Styrol-Ethylenlycol-Methyldimethacrylat-Copolymer, Polymethylacrylat, Polyethylacrylat, Methylacrylat-Divinylbenzol-Copolymer, Polymethylmethacrylat, Methylmethacrylat-Divinylbenzol-Copolymer, Polyacrylnitril, Acrylnitril-Divinylbenzol-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyethylen und Polypropylen. Von diesen sind organische poröse Polymere bevorzugt und insbesondere bevorzugt ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer oder ein Acrylnitril-Divinylbenzol-Copolymer.

40 [0043] Das Porenvolumen des porösen Trägers in einem Porenradius von 200 bis 2000 Å beträgt vorzugsweise nicht weniger als 0,3 cm³/g und stärker bevorzugt nicht weniger als 0,4 cm³/g; und das Verhältnis des Porenvolumens zum Porenvolume in einem Porenradius von 35 bis 75000 Å ist vorzugsweise nicht geringer als 35% und stärker bevorzugt nicht geringer als 40%. Wenn das Porenvolume geringer als 0,3 cm³/g oder das Verhältnis geringer als 35% ist, kann das feste Produkt nicht effektiv in den porösen Träger getränkt werden.

45 [0044] Die Organosiliciumverbindung wird in einer Menge von üblicherweise 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 300 und insbesondere bevorzugt 3 bis 100 in Bezug auf das Atomverhältnis, Si/T, d. h. einem Verhältnis von Siliciumatomen in der Organosiliciumverbindung zu Titanatomen in der verwendeten Titanverbindung, verwendet.

50 [0045] Die Organomagnesiumverbindung wird in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5,0 und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 2,0 in Bezug auf Atomverhältnis (Ti+Si)/Mg, d. h. einem Verhältnis der Summe der Titanatome in der verwendeten Titanverbindung und Siliciumatome in der verwendeten Organosiliciumverbindung zu Magnesiumatomen in der Organomagnesiumverbindung, verwendet.

55 [0046] Sowohl die Titanverbindung, Organosiliciumverbindung als auch Organomagnesiumverbindung können in einer Menge von üblicherweise 1 bis 51, vorzugsweise 2 bis 31 und insbesondere bevorzugt 4 bis 16 in Bezug auf das Atomverhältnis Mg/Ti, d. h. einem Verhältnis von Magnesiumatomen im erhaltenen festen Katalysatorbestandteil zu Titanatomen darin, verwendet werden.

60 [0047] Die Esterverbindung (gegebenenfalls vorhandener Bestandteil) wird in einer Menge von üblicherweise 0,5 bis 100, vorzugsweise 1 bis 60 und insbesondere bevorzugt 2 bis 30 in Bezug auf das Molverhältnis Esterverbindung/Ti, d. h. einem Verhältnis der verwendeten Esterverbindung zu Titanatomen in der verwendeten Titanverbindung, verwendet.

65 [0048] Das durch die Reduktionsreaktion erhaltene feste Produkt wird üblicherweise durch Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt und mehrmals mit einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Hexan, Heptan und Toluol, gewaschen.

[0049] Der feste Bestandteil umfasst ein dreiwertiges Titanatom, ein Magnesiumatom und einen Kohlenwasserstoffox-

DE 103 00 262 A 1

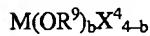
yrest und zeigt im Allgemeinen amorphen Zustand oder sehr schwach kristallinen Zustand. Angesichts der Katalysatoreigenschaft ist ein amorpher fester Bestandteil besonders bevorzugt.

[0050] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Halogenverbindung mit Halogenierungsfähigkeit bedeutet jede Verbindung, die in der Lage ist, den Kohlenwasserstoffvrest im festen Bestandteil mit einem Halogenatom zu substituieren. Unter ihnen ist eine Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 4, eine Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 13 oder eine Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 14 bevorzugt.

[0051] Als Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 4 sind jene der folgenden Formel bevorzugt. In dieser Formel ist M ein Element der Gruppe 4; ist R⁹ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; ist X⁴ ein Halogenatom und b eine Zahl, die 0 ≤ b < 4 erfüllt, vorzugsweise 0 ≤ b ≤ 2 und insbesondere bevorzugt b = 0. Beispiele von M sind Ti, Zr und Hf und Ti ist bevorzugt.

5

10



[0052] Beispiele von R⁹ sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Amyl-, Isoamyl-, tert-Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecylgruppen; Arylreste, wie Phenyl-, Cresyl-, Xylyl- und Naphthylgruppen; Allylreste, wie eine Propenylgruppe; und Aralkylreste, wie eine Benzylgruppe. Unter ihnen sind Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Arylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt und lineare Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen insbesondere bevorzugt. Die Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 4 kann eine Verbindung mit mindestens zwei Resten OR⁹ sein; die voneinander verschieden sind.

15

[0053] Als X⁴ in der vorstehenden Formel werden ein Chlor-, Brom- und Jodatom veranschaulicht. Von diesen ist ein Chloratom besonders bevorzugt.

20

[0054] Spezielle Beispiele der Halogenverbindung der vorstehenden Formel sind Titan tetrahalogenide, wie Titan tetrachlorid, Titan tetrabromid und Titan tetraiodid, Alkoxy titan trichlorid, Ethoxy titan trichlorid, Butoxy titan trichlorid, Phenoxy titan trichlorid und Ethoxy titan tribromid; Dialkoxy titan dihalogenide, wie Dimethoxy titan dichlorid, Diethoxy titan dichlorid, Dibutoxy titan dichlorid, Diphenoxo titan dichlorid und Diethoxy titan dibromid; und jene, erhalten durch Ersetzen von "Titan" in den vorstehenden Verbindungen durch Zirkonium oder Hafnium. Unter diesen Verbindungen ist Titan tetrachlorid am stärksten bevorzugt.

25

[0055] Als Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 13 oder Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 14 sind jene der folgenden Formel bevorzugt. In der Formel ist M ein Element der Gruppe 13 oder 14; ist R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; ist X ein Halogenatom, wie F, Cl, Br und I und unter ihnen ist Cl bevorzugt; ist m die Wertigkeit von M (zum Beispiel ist, wenn NI Si ist, m 4); und ist a eine Zahl, die 0 < a ≤ m erfüllt (zum Beispiel ist, wenn M Si ist, a vorzugsweise 3 oder 4).

30



35

[0056] Als Elemente der Gruppe 13 werden B, Al, Ga, In und Tl veranschaulicht. Von diesen ist B oder Al bevorzugt und Al stärker bevorzugt. Als Element der Gruppe 14 werden C, Si, Ge, Sn und Pb veranschaulicht. Von diesen ist Si, Ge oder Sn bevorzugt.

[0057] Als R in der vorstehenden Formel werden Alkylreste, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecylgruppe; Arylreste, wie eine Phenyl-, Tollyl-, Cresyl-, Xylyl- und Naphthylgruppe; Cycloalkylreste, wie eine Cyclohexyl- und Cyclopentylgruppe; Allylreste, wie eine Propenylgruppe; und Aralkylreste, wie eine Benzylgruppe, veranschaulicht. Von diesen sind Alkylreste oder Arylreste bevorzugt und eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Phenyl- oder p-Tolylgruppe ist insbesondere bevorzugt.

40

[0058] Als Halogenverbindung der Elemente der Gruppe 13 werden Trichlorbor, Methyldichlorbor, Ethyldichlorbor, Phenyl dichlorbor, Cyclohexyldichlorbor, Dimethylchlorbor, Methylethylchlorbor, Trichloraluminium, Methyldichloraluminium, Ethyldichloraluminium, Phenyl dichloraluminium, Cyclohexyldichloraluminium, Dimethylchloraluminium, Diethylchloraluminium, Methylethylchloraluminium, Ethylaluminumsesquichlorid, Galliumchlorid, Galliumndichlorid, Trichlorgallium, Methyldichlorgallium, Ethyldichlorgallium, Phenyl dichlorgallium, Cyclohexyldiehlorgallium; Dimethylchlorgallium, Methylethylchlorgallium, Indiumchlorid, Indiumtrichlorid, Methylindiumdichlorid, Phenylindiumdichlorid, Dimethylindiumchlorid, Thalliumchlorid, Thalliumtrichlorid, Methylthalliumdichlorid, Phenylthalliumdichlorid, Dimethylthalliumchlorid und Verbindungen, gebildet durch Ersetzen des Chloratoms in den vorstehenden Verbindungen durch Fluor, Brom oder Jod, veranschaulicht.

45

[0059] Spezielle Beispiele der Halogenverbindungen der Elemente der Gruppe 14 sind Tetrachlormethan, Trichlormethan, Dichlormethan. Monochlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Tetrachlorsilan, Trichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Benzyltrichlorsilan, p-Tolyltrichlorsilan, Cyclohexyltrichlorsilan, Dichlorsilan, Methyldichlorsilan, Ethyldichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Methylethyldichlorsilan, Monochlorsilan, Trimethylchlorsilan, Triphenylchlorsilan, Tetrachlorgerman, Trichlorgerman, Methyltrichlorgerman, Ethyltrichlorgerman, Phenyltrichlorgerman, Dichlorgerman, Dimethyldichlorgerman, Diethyldichlorgerman, Diphenyldichlorgerman, Monochlorgerman, Trimethylchlorgerman, Triethylchlorgerman, Tri-n-butylchlorgerman, Tetrachlorzinn, Methyltrichlorzinn, n-Butyltrichlorzinn, Dimerhyldichlorzinn, Di-n-butylchlorzinn, Di-iso-butylchlorzinn, Diphenyldichlorzinn, Divinylchlorzinn, Methyltrichlorzinn, Phenyltrichlorzinn, Dichlorbiei, Methylchlorblei und Phenylchlorblei, und Verbindungen, gebildet durch Ersetzen des Chloratoms in den vorstehend aufgeführten Verbindungen durch F, Br bzw. I.

50

[0060] Als Halogenverbindung ist Tetrachlortitan, Methyldichloraluminium, Ethyldichloraluminium, Tetrachlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Methytrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan oder Tetrachlorzinn im Hinblick auf die Polymerisationsaktivität besonders bevorzugt. Die vorstehenden Verbindungen können in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

60

[0061] Wenn in der vorliegenden Erfindung ein Elektronendonator verwendet wird, kann ein Polymerisationskataly-

DE 103 00 262 A 1

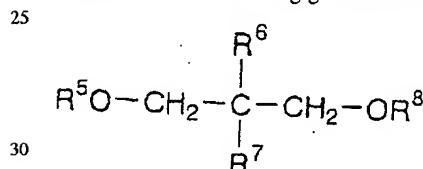
sator, der ein in stärkerem Maße stereoreguläres Polymer bildet, erhalten werden.

[0062] Beispiele des Elektronendonors sind sauerstoffhaltige Elektronendonorverbindungen, wie Ether, Ketone, Aldehyd, Carbonsäuren, Ester organischer Säuren, Ester anorganischer Säuren, organische Säureamide, anorganische Säureamide und Säureanhydride; und stickstoffhaltige Elektronendonorverbindungen, wie Ammoniak, Amine, Nitrile und Isocyanate. Von diesen sind Ester organischer Säuren, Ether oder eine Kombination davon bevorzugt, und Carbonsäureester, Ether oder eine Kombination davon stärker bevorzugt.

[0063] Als Carbonsäureester werden zum Beispiel Monocarbonsäureester und Polycarbonsäureester aufgeführt. Insbesondere werden gesättigte aliphatische Carbonsäureester, ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, alicyclische Carbonsäureester und aromatische Carbonsäureester aufgeführt.

[0064] Spezielle Beispiele der Carbonsäureester sind Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurephenylester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Buttersäureethylester, Valeriansäureethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Benzoesäureethylester, Benzoesäurebutylester, Toluësäuremethylester, Toluësäureethylester, Anissäureethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäuredibutylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredibutylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Itaconsäurediethylester, Itaconsäuredibutylester, Phthalsäuremonoethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäuremethylethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-iso-propylester, Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäuredi-iso-butylester, Phthalsäuredi-n-octylester und Phthalsäurediphenylester. Unter diesen sind Carbonsäureester, ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, wie Methacrylsäureester und Maleinsäureester, und aromatische Carbonsäureester, wie Benzoesäureester und Phthalsäureester, bevorzugt. Aromatische Polycarbonsäureester sind insbesondere bevorzugt, und Phthalsäuredialkylester am stärksten bevorzugt.

[0065] Bevorzugte Beispiele der Ether sind Dialkylether, Diether der folgenden Formel und eine Kombination von zwei oder mehreren davon. In der Formel sind R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander ein linearer Alkylrest, ein verzweigter Alkylrest, ein alicyclischer Rest, ein Arylrest oder ein Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, dass R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom sein können.



[0066] Bevorzugte Beispiele der Ether sind Dimethylether, Diethylether, Di-n-butylether, Methylmethylether, Methyl-n-butylether, Methylcyclohexylether, 2,2-Di-iso-butyl-1,3-dimethoxypropan, 2-iso-Propyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan, 2-iso-Propyl-2-3,7-dimethyloctyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Di-iso-propyl-1,3-dimethoxypropan, 2-iso-Propyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimerhoxypropan, 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-iso-Propyl-2-iso-butyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Di-iso-propyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dipropyl-1,3-dimethoxvpropan, 2-iso-Propyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-iso-Propyl-2-cyclopentyl-1,3-dimerhoxypropan, 2,2-Dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan und 2-Heptyl-2-pentyl-1,3-dimethoxypropan und eine Kombination von zwei oder mehreren davon.

[0067] Als Ether sind Dialkylether besonders bevorzugt und ist Di-n-butylether am stärksten bevorzugt. Nachstehend wird Di-n-butylether einfach als Dibutylether oder Butylether bezeichnet.

[0068] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete 1,3-Dietherverbindung bedeutet eine Verbindung mit einer 1,3-Dialkoxypropanstruktur darin. Beispiele der Verbindung sind jene, in denen R⁵ bis R⁸ in der Dietherverbindung der vorstehenden Formel unabhängig voneinander ein Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, dass R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom sein können.

[0069] Spezielle Beispiele der Verbindung sind 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-3,7-dimethyloctyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dipropyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2-Heptyl-2-pentyl-1,3-dimethoxypropan und eine Kombination von zwei oder mehreren davon. Unter ihnen ist 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-Diisopropyl-1,3-dimethoxypropan oder 2,2-Dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropan bevorzugt.

[0070] Als in der vorliegenden Erfindung verwendetes organisches Säurehalogenid ist ein Monocarbonsäurehalogenid oder ein Polycarbonsäurehalogenid bevorzugt. Als organische Säurehalogenide werden aliphatische Carbonsäurehalogenide; alicyclische Carbonsäurehalogenide und aromatische Carbonsäurehalogenide aufgeführt. Spezielle Beispiele davon sind Acetylchlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid, Benzoesäurechlorid, Toluësäurechlorid, Anissäurechlorid, Bernsteinsäurechlorid, Malonsäurechlorid, Maleinsäurechlorid, Itaconsäurechlorid und Phthalsäurechlorid. Unter diesen sind aromatische Carbonsäurechloride, wie Benzoesäurechlorid, Toluësäurechlorid und Phthalsäurechlorid, bevorzugt. Aromatische Dicarbonsäuredichloride sind stärker bevorzugt und Phthalsäurechlorid ist insbesondere bevorzugt.

[0071] Der Kontakt im vorstehend erwähnten Verfahren 5 wird üblicherweise in einer Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoff und Argon, durchgeführt. Beispiele des Kontaktverfahrens sind folgende.

Verfahren (1): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe der Halogenverbindung und des Elektronendonors zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (2): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe der Halogenverbindung und des organischen Säurehalogenids zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (3): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung, des Elektronen-

DE 103 00 262 A 1

donors und des organischen Säurehalogenids zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken.

Verfahren (4): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung und des Elektronendonors und des organischen Säurehalogenids zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (5): Verfahren, umfassend die Schritte (i) der Zugabe des Elektronendonors zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, und danach (ii) Zugabe der Halogenverbindung dazu, um den Kontakt zu bewirken.

Verfahren (6): Verfahren, umfassend die Schritte (i) der Zugabe des Elektronendonors zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, und danach (ii) Zugabe der Halogenverbindung und des Elektronendonors dazu, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (7): Verfahren, umfassend die Schritte (i) der Zugabe des Elektronendonors zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, und danach (ii) Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung und des Elektronendonors dazu, um den Kontakt zu bewirken.

Verfahren (8): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe des festen Bestandteils und des Elektronendonors zur Halogenverbindung, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (9): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe des festen Bestandteils und des organischen Säurehalogenids zur Halogenverbindung, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zugabereihenfolge beschränkt ist.

Verfahren (10): Verfahren, umfassend den Schritt der Zugabe des festen Bestandteils, des Elektronendonors und des organischen Säurehalogenids zur Halogenverbindung, um den Kontakt zu bewirken, wobei die Zuaabereihenfolge beschränkt ist.

[0072] Als Kontaktverfahren werden zum Beispiel (1) ein Verfahren, umfassend den Schritt der weiteren Durchführung eines mindestens einmaligen Kontakts mit der Halogenverbindung nach Beenden eines der vorstehend erwähnten Verfahren und (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt der weiteren Durchführung eines mindestens einmaligen Kontakts mit einem Gemisch der Halogenverbindung und der Elektronendonorverbindung nach Beenden eines der vorstehend aufgeführten Verfahren weiter aufgeführt.

[0073] Unter den vorstehend erwähnten Verfahren sind das Verfahren (2); das Verfahren (4); ein Verfahren, umfassend den Schritt der weiteren Durchführung eines mindestens einmaligen Kontakts mit einem Gemisch der Halogenverbindung und des Elektronendonors nach Beenden des Verfahrens (4); und das Verfahren (7) bevorzugt. Unter diesen vier Verfahren sind die letzteren drei Verfahren stärker bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind (1) ein Verfahren, umfassend die Schritte (i) der Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung und des Ethers und des organischen Säurehalogenids in dieser Reihenfolge zum festen Bestandteil, um den Kontakt zu bewirken, danach (ii) Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung, des Carbonsäureesters und des Ethers dazu, um den Kontakt zu bewirken, und weiter (iii) Durchführen eines mindestens einmaligen Kontakts mit einem Gemisch der Halogenverbindung und des Ethers, und (2) ein Verfahren, umfassend die Schritte (i) der Zugabe des Carbonsäureesters zum festen Bestandteil, um einen Kontakt zu bewirken, danach (ii) Zugabe eines Gemisches der Halogenverbindung, des Carbonsäureesters und des Ethers dazu, um den Kontakt zu bewirken, und weiter (iii) Durchführen eines mindestens einmaligen Kontakts mit einem Gemisch der Halogenverbindung und des Ethers.

[0074] Die Art des Kontakts ist nicht beschränkt. Zum Beispiel werden ein mechanisches Pulverisationsverfahren unter Verwendung einer Vorrichtung, wie einer Kugelmühle, und ein Aufschlämmungsverfahren aufgeführt. Das erstere Verfahren ist vom industriellen Standpunkt nicht bevorzuat, da der erhaltene feste Katalysatorbestandteil viele Feinpulver enthalten kann, und als Ergebnis die Teilchengrößenverteilung davon breit sein kann. So ist ein Verfahren bevorzugt, in dem der Kontakt in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt wird. Der gemäß einem vorstehend erwähnten Kontaktverfahren erhaltene feste Katalysatorbestandteil kann wie er ist verwendet werden. Jedoch ist empfehlenswert, den erhaltenen Bestandteil vorzugsweise mit einem dazu inerten Verdünnungsmittel zu waschen, um dabei nicht erforderliche Substanzen im Bestandteil zu entfernen.

[0075] Beispiele des Verdünnungsmittels sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan und Octan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylool; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Cyclopantan; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichlorethan und Monochlorbenzol.

[0076] Die Menge des pro Kontakt verwendeten Verdünnungsmittels beträgt üblicherweise 0,1 ml bis 1000 ml und vorzugsweise 1 ml bis 100 ml, pro 1 g des festen Bestandteils. Die Menge des pro Waschen verwendeten Verdünnungsmittels ist fast die gleiche wie die vorstehend erwähnte. Das Waschen wird üblicherweise 1 bis mal pro Kontakt durchgeführt.

[0077] Die Temperatur, bei der Inkontaktbringen und Waschen durchgeführt werden, beträgt üblicherweise -50 bis 150°C, vorzugsweise 0 bis 140°C und stärker bevorzugt 60 bis 135°C. Die Kontaktzeit ist nicht besonders beschränkt und beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Stunden und stärker bevorzugt 1 bis 6 Stunden. Die Waschzeit ist ebenfalls nicht besonders beschränkt und beträgt vorzugsweise 1 bis 120 Minuten und stärker bevorzugt 2 bis 60 Minuten.

[0078] Die Menge der verwendeten Halogenverbindung beträgt üblicherweise 0,5 bis 1000 mmol, vorzugsweise 1 bis 200 mmol und stärker bevorzugt 2 bis 100 mmol, pro g des festen Bestandteils.

[0079] Es ist empfehlenswert, die Halogenverbindung in Kombination mit dem Elektronendonor zu verwenden. In einem solchen Fall wird der Elektronendonor in einer Menge von üblicherweise 1 bis 100 mol, vorzugsweise 1,5 bis 75 mol und stärker bevorzugt 2 bis 50 mol, pro Mol der Halogenverbindung, verwendet.

[0080] Die Menge des Elektronendonors beträgt üblicherweise 0,01 bis 100 mmol, vorzugsweise 0,05 bis 50 mmol und stärker bevorzugt 0,1 bis 20 mmol, pro g des festen Bestandteils. Wenn die Menge 100 mmol übersteigt, können die Teilchen des festen Bestandteils zusammenbrechen.

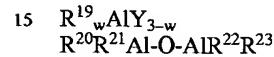
[0081] Das organische Säurehalogenid wird in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 100 mmol, vorzugsweise 0,3 bis 50 mmol und stärker bevorzugt 0,5 bis 20 mmol, pro g des festen Bestandteils und üblicherweise 0,01 bis 1,0 mol und vorzugsweise 0,03 bis 0,5 mol, pro Mol der Magnesiumatome im festen Bestandteil, verwendet. Wenn die erstere Menge 100 mmol übersteigt oder die letztere Menge 1,0 mol übersteigt, können die Teilchen des festen Bestandteils zusammenbrechen.

DE 103 00 262 A 1

[0082] Wenn zwei oder mehrere Arten der vorstehend erwähnten Verbindungen in mehr als einem einmaligen Kontakt verwendet werden, ist die vorstehend erwähnte Menge für die jeweiligen Verbindungen die pro Kontakt.

[0083] Bei Verwendung für die Polymerisation kann der feste Katalysatorbestandteil mit einem inertem Verdünnungsmittel kombiniert werden, wobei eine Aufschämmung gebildet wird, oder getrocknet werden, wobei ein fließfähiges Pulver erhalten wird. Als Trocknungsverfahren werden ein Verfahren, in dem eine flüchtige Substanz unter verminderterem Druck entfernt wird, und ein Verfahren veranschaulicht, in dem eine flüchtige Substanz unter einem Strom eines Inertgases, wie Stickstoff und Argon entfernt wird, veranschaulicht. Die Trocknungstemperatur beträgt vorzugsweise 0 bis 200°C und stärker bevorzugt 50 bis 100°C. Der Trocknungszeitraum beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Stunden und stärker bevorzugt 0,5 bis 10 Stunden.

10 [0084] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Organoaluminiumverbindung bedeutet eine Verbindung mit mindestens einer Al-Kohlenstoffbindung darin. Typische Beispiele davon sind jene der folgenden Formeln. In den Formeln sind R¹⁹ bis R²³ unabhängig voneinander ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; ist Y ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom oder ein Alkoxyrest; und ist w eine Zahl, die 2 ≤ w ≤ 3 erfüllt.



[0085] Spezielle Beispiele der Organoaluminiumverbindung sind Trialkylaluminiumverbindungen, wie Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium und Trihexylaluminium; Dialkylaluminiumhydride, wie Diethylaluminiumhydrid und Di-iso-butylaluminiumhydrid; Dialkylaluminiumhalogenide, wie Diethylaluminiumchlorid; Gemische von Trialkylaluminiumverbindungen und Dialkylaluminiumhalogeniden, wie ein Gemisch von Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid; und Alkylaluminokane, wie Tetraethyldialuminokan und Tetrabutylodialuminokan.

20 [0086] Unter diesen sind Trialkylaluminiumverbindungen, Gemische von Trialkylaluminiumverbindungen mit Dialkylaluminiumhalogeniden oder Alkylaluminokane bevorzugt. Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, ein Gemisch von Triethylaluminium mit Diethylaluminiumchlorid oder Tetraethyldialuminokan ist insbesondere bevorzugt.

[0087] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete α-Olefin bedeutet ein α-Olefin mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen. Beispiele davon sind lineare Monoolefine, wie Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1 und Decen-1; verzweigte Monoolefine, wie 3-Methylbuten-1, 3-Methylpenten-1 und 4-Methylpenten-1; Vinylcyclohexan und eine Kombination von zwei oder mehreren davon.

25 [0088] Von diesen ist eine Homopolymerisation von Propylen oder Buten-1 oder eine Copolymerisation eines gemischten Olefins, das Propylen oder Buten-1 als Hauptbestandteil enthält, bevorzugt und insbesondere bevorzugt ist eine Homopolymerisation von Propylen oder eine Copolymerisation eines gemischten Olefins, das Propylen als Hauptbestandteil enthält. In der Copolymerisation ist (1) es möglich, eine Kombination von mindestens zwei Olefinen, ausgewählt aus Ethylen und den vorstehend aufgeführten α-Olefinen, oder eine Kombination des Olefins und einer polyunge-

30 sättigte Bindungen aufweisenden Verbindung, wie ein konjugiertes Dien und ein nicht konjugiertes Dien, zu verwenden, und (2) es möglich, die Heteroblockcopolymerisation durchzuführen.

[0089] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator zur α-Olefinpolymerisation kann durch Inkontaktbringen des vorstehend erwähnten festen Katalysatorbestandteils, der Organoaluminiumverbindung und des externen Elektronendonors miteinander erhalten werden. Wie sie in Kontakt zu bringen sind, ist nicht beschränkt, sofern der Katalysator zur Polymerisation erhalten werden kann. Zum Beispiel werden (1) ein Verfahren, wobei die drei Bestandteile an sich miteinander in Kontakt gebracht werden, (2) ein Verfahren, wobei die drei Bestandteile jeweils mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, gefolgt von Kontakt miteinander, und (3) ein Verfahren, wobei die drei Bestandteile getrennt in einen Polymerisationsbehälter eingebracht werden, gefolgt von Kontakt miteinander im Polymerisationsbehälter, aufgeführt. Vorzugsweise werden die jeweiligen Bestandteile in den Polymerisationsbehälter unter wasserfreien Bedingungen unter Verwendung eines Inertgases, wie Stickstoff und Argon, eingebracht. Es ist möglich, dass irgendwelche zwei oder drei der drei Bestandteile vorher miteinander in Kontakt gebracht werden, und die in Kontakt gebrachten in den Polymerisationsbehälter eingebracht werden.

[0090] Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines α-Olefinpolymers kann der vorstehend erwähnte Katalysator selbst verwendet werden (wobei die Polymerisation nachstehend als "tatsächliche Polymerisation" bezeichnet wird). In einer anderen Ausführungsform kann ein durch die nachstehend erwähnte Vorpolymerisation des Katalysators erhaltener vorpolymerisierter Polymerisationskatalysator zur tatsächlichen Polymerisation verwendet werden.

[0091] Der vorpolymerisierte Polymerisationskatalysator kann üblicherweise durch Polymerisation (genauer Vorpolymerisation) einer kleinen Menge eines Olefins in Gegenwart des vorstehend erwähnten festen Katalysatorbestandteils und der Organoaluminiumverbindung erhalten werden. Als Vorpolymerisationsverfahren ist empfehlenswert, ein Aufschämmungspolymerisationsverfahren durchzuführen, wobei ein inerter Kohlenwasserstoff, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopantan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Benzol und Toluol, als Lösungsmittel verwendet wird. Das Lösungsmittel kann teilweise oder vollständig durch ein verflüssigtes Olefin ersetzt werden.

[0092] Die Menge der in der Vorpolymerisation verwendeten Organoaluminiumverbindung beträgt üblicherweise 0,5 bis 700 mol, vorzugsweise 0,8 bis 500 mol und insbesondere bevorzugt 1 bis 200 mol, pro 1 Mol der im festen Katalysatorbestandteil enthaltenen Titanatome.

[0093] Die Menge des vorpolymerisierten Olefins beträgt üblicherweise 0,01 bis 1000 g, vorzugsweise 0,05 bis 500 g und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 200 g, pro 1 g des festen Katalysatorbestandteils.

[0094] Die Aufschämmungskonzentration im vorstehend erwähnten Aufschämmungspolymerisationsverfahren beträgt vorzugsweise 1 bis 500 g festen Katalysatorbestandteil/Liter Lösungsmittel und insbesondere bevorzugt 3 bis 300 g festen Katalysatorbestandteil/Liter Lösungsmittel. Die Vorpolymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise -20 bis 100°C und insbesondere bevorzugt 0 bis 80°C. Der Partialdruck des Olefins in der Gasphase der Vorpolymerisation beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 kg/cm² und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 10 kg/cm². Jedoch ist der Partialdruck nicht auf ein Olefin beschränkt, das unter dem Druck und bei der Temperatur der Vorpolymerisation flüssig ist. Der Vorpoly-

DE 103 00 262 A 1

merisationszeitraum ist nicht besonders beschränkt und beträgt üblicherweise 2 Minuten bis 15 Stunden.

[0095] Als Verfahren zum Einbringen des festen Katalysatorbestandteils, der Organoaluminiumverbindung und des Olefins in einen Vorpolymerisationsbehälter werden veranschaulicht (1) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Einbringens des festen Katalysatorbestandteils und der Organoaluminiumverbindung und danach Einbringen des Oletins, und (2) ein Verfahren, umfassend die Schritte des Einbringens des festen Katalysatorbestandteils und des Olefins und danach Einbringen der Organoaluminiumverbindung. Als Verfahren zum Einbringen des Olefins in einen Polymerisationsbehälter werden veranschaulicht (1) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Einbringens des Olefins nacheinander, so dass der Druck im Polymerisationsbehälter auf einem festgelegten Grad gehalten wird, und (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Einbringens einer festgelegten Gesamtmenge des Olefins gleichzeitig. Um das Molekulargewicht des durch die Vorpolymerisation erhaltenen Olefinpolymers einzustellen, kann ein Kettenübertragungsmittel wie Wasserstoff, verwendet werden.

5

10

[0096] Falls gewünscht kann der vorstehend erwähnte externe Donor (genauer äußere Donor) in der Vorpolymerisation verwendet werden. Die Menge des in der Vorpolymerisation verwendeten äußeren Donors beträgt üblicherweise 0,01 bis 400 mol, vorzugsweise 0,02 bis 200 mol und insbesondere bevorzugt 0,03 bis 100 mol, pro 1 Mol der im festen Katalysatorbestandteil enthaltenen Titanatome, und üblicherweise 0,003 bis 5 mol, vorzugsweise 0,005 bis 3 mol und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 2 mol, pro 1 Mol der Organoaluminiumverbindung.

15

[0097] In der Vorpolymerisation ist das Verfahren zum Einbringen des äußeren Donors in einen Vorpolymerisationsbehälter nicht besonders beschränkt. Als ein solches Verfahren werden (1) ein Verfahren, umfassend den Schritt nur des Einbringens des äußeren Donors, und (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt des Einbringens eines Kontaktprodukts zwischen dem äußeren Donor und der Organoaluminiumverbindung, veranschaulicht. Das in der Vorpolymerisation verwendete Olefin kann das gleiche oder verschieden zur Art des in der tatsächlichen Polymerisation verwendeten sein.

20

[0098] Als Verfahren für die tatsächliche Polymerisation werden (1) ein Verfahren, umfassend den Schritt der Polymerisation des Olefins in Gegenwart eines Katalysators, erhalten durch Inkontaktbringen des festen Katalysatorbestandteils, der Organoaluminiumverbindung und des äußeren Donors miteinander, (2) ein Verfahren, umfassend den Schritt der Polymerisation des Olefins in Gegenwart des vorpolymerisierten Katalysators, und (3) ein Verfahren, umfassend den Schritt der Polymerisation des Olefins in Gegenwart eines Kontaktprodukts zwischen dem vorpolymerisierten Katalysator, der Organoaluminiumverbindung und dem äußeren Donor, veranschaulicht.

25

[0099] Die Menge der in der tatsächlichen Polymerisation verwendeten Organoaluminiumverbindung beträgt üblicherweise 1 bis 1000 mol und insbesondere bevorzugt 5 bis 600 mol, pro 1 Mol der im festen Katalysatorbestandteil enthaltenen Titanatome.

30

[0100] Die Menge des in der tatsächlichen Polymerisation verwendeten äußeren Donors beträgt üblicherweise 0,1 bis 2000 mol, vorzugsweise 0,3 bis 1000 mol und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 800 mol, pro 1 Mol der im festen Katalysatorbestandteil enthaltenen Titanatome, und üblicherweise 0,001 bis 5 mol, vorzugsweise 0,005 bis 3 mol und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 1 mol, pro 1 Mol der Organoaluminiumverbindung.

35

[0101] Die Polymerisationstemperatur in der tatsächlichen Polymerisation beträgt üblicherweise -30 bis 300°C und vorzugsweise 20 bis 180°C. Der Polymerisationsdruck ist nicht besonders beschränkt und vom industriellen oder wirtschaftlichen Standpunkt beträgt er im Allgemeinen Atmosphärendruck bis 100 kg/cm² und vorzugsweise etwa 2 bis etwa 50 kg/cm². Die Polymerisationsweise kann entweder ein Chargentyp oder ein kontinuierlicher Typ sein. Als Polymerisationsverfahren werden ein Aufschämmungspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines inerten Kohlenwasserstofflösungsmittels, wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan; ein Lösungspolymerisationsverfahren unter Verwendung des Lösungsmittels; ein Massopolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Oletins als Medium, wobei das Olefin bei der Polymerisationstemperatur flüssig ist; und ein Gasphasenpolymerisationsverfahren veranschaulicht. In der tatsächlichen Polymerisation kann ein Kettenübertragungsmittel wie Wasserstoff, zum Einstellen des Molekulargewichts des erhaltenen Olefinpolymers verwendet werden.

40

45

Beispiele

[0102] Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen in Bezug auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulicht, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

50

[0103] Verschiedene physikalische Eigenschaften der Polymere wurden wie folgt gemessen.

1. In Xylol bei 20°C löslicher Teil (CXS-Wert (Gew.-%))

[0104] Der CXS wurde gemäß den Schritten gemessen:

55

- (1) Lösen von 1 g des Polymers in 200 ml siedendem Xylol zum Erhalt einer Lösung,
- (2) allmähliches Abkühlen der Lösung auf 50°C,
- (3) Eintauchen der gekühlten Lösung in Eiswasser unter Rühren, wobei die Lösung auf 20°C abgekühlt wird,
- (4) Fortsetzen des Kühlens auf 20°C für 3 Stunden zum Ausfällen eines Polymers,
- (5) Abtrennen des ausgefällten Polymers durch Filtration zum Erhalt eines Filtrats, und
- (6) Wiegen des Polymers im Filtrat, wobei das Polymer ein in Xylol bei 20°C löslicher Teil ist, zum Erhalt des Gewichts (W g) davon.

60

[0105] Ein durch $100 \times W$ berechneter Wert wird dem CXS (Gew.-%) zugeordnet. Je kleiner der CXS-Wert, desto höher ist die Stereospezifität des Polymers.

65

DE 103 00 262 A 1

2. Grenzviskosität ($[\eta]$)

[0106] Die Grenzviskosität eines Polymers wurde in Tetralin als Lösungsmittel bei 135°C unter Verwendung eines Ubellohde-Viskosimeters gemessen.

5

3. Schüttdichte (g/ml)

[0107] Die Schüttdichte eines Polymers wurde gemäß JIS K-6721 (1966) gemessen.

10

4. Zusammensetzungsanalyse

(1) Gehalt der Titanatome

[0108] Der Gehalt der Titanatome in einer festen Probe wurde gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (i) Zersetzen einer festen Probe mit verdünnter Schwefelsäure,
- (ii) Zugabe einer Überschussmenge an wässriger Wasserstoffperoxidlösung zum Erhalt einer flüssigen Probe,
- (iii) Messen einer charakteristischen Absorption bei 410 nm der flüssigen Probe unter Verwendung eines Doppelstrahlspektrophotometers, Typ U-2001, hergestellt von Hitachi, Ltd., und
- (iv) Feststellen des Gehalts an Titanatomen aus der erhaltenen charakteristischen Absorption und einer Kalibrierungskurve, die sonst getrennt erstellt wurde.

25

(2) Gehalt der Alkoxyreste

[0109] Der Gehalt der Alkoxyreste in einer festen Probe wurde gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (i) Zersetzen einer festen Probe mit Wasser zum Erhalt einer flüssigen Probe,
- (ii) Messen eines Gehalts des Alkohols, der den Alkoxyresten in der flüssigen Probe entspricht, gemäß einem Gaschromatographieverfahren mit internem Standard, und
- (iii) Umrechnen des erhaltenen Alkoholgehalts in einen Gehalt an Alkoxyresten.

35

(3) Gehalt an Carbonsäureestern

[0110] Der Gehalt an Carbonsäureestern in einer festen Probe wurde gemäß einem Verfahren gemessen, umfassend die Schritte:

- (i) Zersetzen einer festen Probe mit Wasser zum Erhalt einer flüssigen Probe.
- (ii) Extrahieren eines löslichen Bestandteils in der flüssigen Probe mit einem gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmittel zum Erhalt eines Extrakt, und
- (iii) Messen des Gehalts des Carbonsäureesters in der flüssigen Probe gemäß einem Gaschromatographieverfahren mit internem Standard.

Beispiel 1

50

1. Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

[0111] In einem mit einem Rührer ausgestatteten Kolben, der mit Stickstoff gespült worden war, wurden 3,99 g wasserfreies Magnesiumchlorid, 17,8 ml Decan und 19,8 ml 2-Ethylhexanol eingebracht und danach das Gemisch 2 Stunden bei 135°C gerührt, wobei eine gleichförmige Lösung erhalten wurde. Weiter wurden 1,30 g 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 135°C gerührt und dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

[0112] Andererseits wurden in einem mit einem Rührer ausgestatteten Kolben, der mit Stickstoff gespült worden war, 100 ml Titanetrachlorid eingebracht und dann auf -20°C abgekühlt. Dazu wurde die vorstehend erwähnte Lösung innerhalb 1 Stunde getropft, so dass die Innentemperatur 15°C nicht überstieg, und danach die Temperatur innerhalb 5 Stunden auf 110°C erhöht. Anschließend wurden 1,92 g 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan zugegeben und das Gemisch 2 Stunden bei 110°C gerührt. Die erhaltene Aufschämmung wurde filtriert und ein Feststoff 10mal mit jeweils 30 ml Decan bei 110°C gewaschen, weiter 3mal mit jeweils 30 ml Hexan bei Umgebungstemperatur gewaschen und dann getrocknet, wobei ein fester Katalysatorbestandteil erhalten wurde. Der Gehalt der Titanatome im festen Katalysatorbestandteil betrug 2,14 Gew.-%.

65

2. Polymerisation von Propylen

[0113] Ein Edelstahlautoklav mit einem Innenvolumen von 3 l wurde mit Argon gespült, 2,6 mmol Triethylaluminium, 0,26 mmol 1,3-Dioxolan und 8,00 mg des im vorstehenden Punkt 1 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils einge-

DE 103 00 262 A 1

bracht und Wasserstoff in einer Menge zugegeben, die einem Partialdruck von 0,033 MPa entspricht. Anschließend wurde 780 g verflüssigtes Propylen eingebracht. Die Temperatur des Autoklaven wurde auf 80°C erhöht und die Polymerisation 1 Stunde bei 80°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerisation wurde das nicht umgesetzte Monomer entfernt. Das hergestellte Polymer wurde unter verminderter Druck getrocknet, wobei 176 g Polypropylenpulver erhalten wurden.

[0114] Die Ausbeute des Polypropylens pro g des festen Katalysatorbestandteils (nachstehend als "PP/cat" abgekürzt) betrug 22000 g/g und CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte des Polymers betrugen 2,4 Gew.-%, 1,56 dl/g bzw. 0,378 g/ml.

5

Vergleichsbeispiel 1

10

1. Polymerisation von Propylen

[0115] Beispiel 1–2 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 10,3 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0116] PP/cat betrug 26900 g/g; der CXS 3,5 Gew. %, was höher als der des in Beispiel 1 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (2,4 Gew.-%) war, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 1,59 dl/g bzw. 0,370 g/ml.

15

Beispiel 2

20

1. Herstellung des festen Bestandteils

[0117] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor, der mit Stickstoff gespült worden war, wurden 14,5 kg Phthalsäurediisobutylester, 670 l Hexan, 349 kg Tetraethoxysilan und 38 kg Tetrabutoxytitann eingebbracht und das Gemisch aerürt. Anschließend wurden 890 l einer Dibutyletherlösung von Butylmagnesiumchlorid (Konzentration 2,1 mol/l) zum vorstehend gerührten Gemisch während 5 Stunden getropft, während die Temperatur des Reaktors auf 8°C gehalten wurde. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch 1 Stunde bei 20°C gerührt und dann filtriert und das erhaltene feste Produkt 3mal mit jeweils 1100 l Toluol bei Umgebungstemperatur gewaschen. Zum gewaschenen festen Produkt wurde Toluol bis zu einem Gesamtvolumen von 843 l gegeben, um eine Aufschämmung zu erhalten.

25

2. Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

30

[0118] Zu der im vorstehenden Punkt 1 erhaltenen Aufschämmung wurden 441 l Toluol gegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 105°C gerührt. Dazu wurden 200 l Toluol und 222 kg Phthalsäurediisobutylester gegeben und das Gemisch eine halbe Stunde bei 95°C gerührt.

[0119] Danach wurde das Gemisch filtriert und der erhaltene Feststoff 2mal mit jeweils 1100 l Toluol gewaschen. Zum gewaschenen Feststoff wurde Toluol bis zu einem Gesamtvolumen von 843 l gegeben, wobei eine Aufschämmung erhalten wurde. Anschließend wurden 19,0 kg Dibutylether, 15,0 kg Phthalsäurediisobutylester und 737 kg Titanetetrachlorid zugegeben und das Gemisch 3 Stunden bei 105°C gerührt. Danach wurde das Gemisch filtriert und das Waschen mit 1100 l Toluol 3mal bei 95°C wiederholt, und Toluol bis zu einem Gesamtvolumen von 843 l zugegeben, wobei eine Aufschämmung erhalten wurde. Anschließend wurden 19,0 kg Dibutylether und 368 kg Titanetetrachlorid zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 105°C aerürt. Danach wurde das Gemisch filtriert und der erhaltene Feststoff 4mal mit jeweils 1100 l Toluol bei 95°C, weiter 3mal mit jeweils 1000 l Hexan bei Umgebungstemperatur gewaschen und dann getrocknet, wobei ein fester Katalysatorbestandteil erhalten wurde.

35

[0120] Es wurde festgestellt, dass der feste Katalysatorbestandteil 2,0 Gew.-% Titanatome, 10,5 Gew.-% Phthalsäureester; 0,6 Gew.-% Ethoxygruppen und 0,2 Gew.-% Butoxygruppen enthielt.

40

45

3. Polymerisation von Propylen

[0121] Ein Edelstahlautoklav mit einem Innenvolumen von 0,1 l wurde mit Argon gespült, 0,57 mmol Triethylaluminium, 0,057 mmol 1,3-Dioxolan und 3,65 mg des im vorstehenden Punkt 2 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Anschließend wurden 40 g verflüssigtes Propylen eingebracht. Die Temperatur des Autoklaven wurde auf 60°C erhöht und die Polymerisation 1 Stunde bei 60°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerisation wurde das nicht umgesetzte Monomer entfernt. Das hergestellte Polymer wurde unter verminderter Druck getrocknet, wobei 17,3 g Polypropylenpulver erhalten wurden. PP/cat und CXS betragen 4700 g/g bzw. 17,9 Gew.-%.

50

55

Vergleichsbeispiel 2

1. Polymerisation von Propylen

60

[0122] Beispiel 2–3 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 2,13 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0123] PP/cat betrug 6300 g/g und CXS 28,9 Gew.-%, was höher als der unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene Wert (17,9 Gew.-%) war.

65

DE 103 00 262 A 1

Beispiel 3

1. Polymerisation von Propylen

5 [0124] Ein Edelstahlautoklav mit einem Innenvolumen von 3 l wurde mit Argon gespült, 2,6 mmol Triethylaluminium, 026 mmol 1,3-Dioxolan, 026 mmol Cyclohexylethyldimethoxysilan und 6.13 mg des im Beispiel 2-2 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Anschließend wurde Wasserstoff in einer einem Partialdruck von 0,033 MPa entsprechenden Menge zugegeben. Weiter wurden 780 g verflüssigtes Propylen eingebracht. Die Temperatur des Autoklaven wurde auf 80°C erhöht und die Polymerisation 1 Stunde bei 80°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerisation wurde das nicht umgesetzte Monomer entfernt. Das hergestellte Polymer wurde unter verminderterem Druck getrocknet, wobei 186 g Polypropylenpulver erhalten wurden. PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 30300 g/g, 0,69 Gew.-%, 2,14 dl/g bzw. 0,392 g/ml.

10

Beispiel 4

15

1. Polymerisation von Propylen

[0125] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass 0,13 mmol 1,3-Dioxolan und 6,6 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

20 [0126] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 30200 g/g, 0,79 Gew.-%, 2,07 dl/g bzw. 0,397 g/ml.

Beispiel 5

25

1. Polymerisation von Propylen

[0127] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan in 1,3-Dioxan geändert wurde und 8,37 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0128] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 30900 g/g, 0,80 Gew.-%, 2,30 dl/g bzw. 0,388 g/ml.

30

Beispiel 6

35

1. Polymerisation von Propylen

[0129] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan in 2-Methyl-1,3-dioxolan geändert wurde und 8,88 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0130] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 29200 g/g, 0,76 Gew.-%, 2,19 dl/g bzw. 0,390 g/ml.

Beispiel 7

40

1. Polymerisation von Propylen

[0131] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan in 3,3-Dimethoxyhexan geändert wurde und 6,82 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0132] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 26500 g/g, 0,95 Gew.-%, 2,21 dl/g bzw. 0,394 g/ml.

45

Vergleichsbeispiel 3

50

1. Polymerisation von Propylen

[0133] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 5,26 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0134] PP/cat betrug 37100 g/g; und der CXS betrug 1,1 Gew.-%, was höher als der in Beispiel 3 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (0,69 Gew.-%) war.

[0135] $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 2,12 dl/g bzw. 0,399 g/ml.

55

Beispiel 8

60

1. Polymerisation von Propylen

[0136] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass Cyclohexylethyldimethoxysilan in tert-Butyl-npropyldimethoxysilan geändert wurde und 6,10 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

[0137] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 33900 g/g, 0,60 Gew.-%, 2,97 dl/g bzw. 0,394 g/ml.

65

Vergleichsbeispiel 4

1. Polymerisation von Propylen

[0138] Beispiel 8-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 7,96 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.

DE 103 00 262 A 1

satorbestandteils eingebracht wurden.

[0139] PP/cat betrug 40700 g/g; und der CXS 0,82 Gew.-%, was höher als der des in Beispiel 8 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (0,60 Gew.-%) war. $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 3,23 dl/g bzw. 0,396 g/ml.

Beispiel 9

5

1. Polymerisation von Propylen

[0140] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass Cyclohexylethyldimethoxysilan in Bisperhydroisochinolinodimethoxysilan geändert wurde, 6,48 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden und der Partialdruck von Wasserstoff auf 0,20 MPa beändert wurde.

10

[0141] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 19300 g/g, 0,89 Gew.-%. 1,73 dl/g bzw. 0,394 g/ml.

Vergleichsbeispiel 5

15

1. Polymerisation von Propylen

[0142] Beispiel 9-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 5,80 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden. PP/cat betrug 32800 g/g; und der CXS betrug 1,3 Gew.-%, was höher als der in Beispiel 9 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (0,89 Gew.-%) war. $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 1,57 dl/g bzw. 0,395 g/ml.

20

Beispiel 10

25

1. Herstellung des festen Katalysatorbestandteils

[0143] Ein mit einem Rührer, Tropftrichter und Thermometer ausgestatteter 100 ml-Kolben wurde mit Stickstoff ge spült. Eine wie in Beispiel 2-1 erhaltene Toluolaufschlammung wurde in einer Menge von 8 g in Bezug auf Feststoff eingebracht und danach das Toluol abgezogen, um das Volumen der Aufschlammung auf 26,5 ml einzustellen.

30

[0144] Die Aufschlammung wurde auf etwa 40°C gehalten und ein Gemisch von 16,0 ml Titanetrachlorid und 0,8 ml Dibutylether zugegeben. Weiter wurde ein Gemisch von 2,4 ml Phthalsäurechlorid und 2,4 ml Toluol innerhalb 7,5 Minuten zugetropft und nach vollständigem Zutropfen das erhaltene Gemisch 3 Stunden bei 115°C gerührt.

[0145] Das Reaktionsgemisch wurde einer Fest-Flüssig-Trennung bei 115°C unterzogen und der erhaltene Feststoff 3mal mit jeweils 40 ml Toluol bei 115°C gewaschen. Toluol wurde zum gewaschenen Feststoff gegeben, um 26,5 ml einer Toluolaufschlammung zu bilden, die dann auf 105°C erwärmt wurde.

35

[0146] Ein Gemisch von 0,8 ml Dibutylether und 16 ml Titanetrachlorid wurde zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 105°C gerührt. Nach vollständigem Rühren wurde das Gemisch einer Fest-Flüssig-Trennung bei 105°C unterzogen und der erhaltene Feststoff 2mal mit jeweils 40 ml Toluol bei 105°C gewaschen.

40

[0147] Zum gewaschenen Feststoff wurde Toluol gegeben, um 26,5 ml einer Toluolaufschlammung zu bilden, die dann auf 105°C erwärmt wurde. Ein Gemisch von 0,8 ml Dibutylether und 16 ml Titanetrachlorid wurde zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 105°C gerührt. Nach vollständigem Rühren wurde das Gemisch einer Fest-Flüssig-Trennung bei 105°C unterzogen und der erhaltene Feststoff 2mal mit jeweils 40 ml Toluol bei 105°C gewaschen.

45

[0148] Zum gewaschenen Feststoff wurde Toluol gegeben, um 26,5 ml einer Toluolaufschlammung zu bilden, die dann auf 105°C erwärmt wurde. Ein Gemisch von 0,8 ml Dibutylether und 16 ml Titanetrachlorid wurde zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei 105°C gerührt. Nach vollständigem Rühren wurde das Gemisch einer Fest-Flüssig-Trennung bei 105°C unterzogen und der erhaltene Feststoff 3mal mit jeweils 40 ml Toluol bei 105°C gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde unter verminderter Druck getrocknet, wobei 7,80 g eines festen Katalysatorbestandteils erhalten wurden.

[0149] Es wurde festgestellt, dass der feste Katalysatorbestandteil 2,34 Gew.-% Titanatome, 14,06 Gew.-% Phthalsäureester, 0,04 Gew.-% Ethoxygruppen und 0,08 Gew.-% Butoxygruppen enthielt.

50

2. Polymerisation von Propylen

[0150] Eine Polymerisation wurde wie in Beispiel 3-1 durchgeführt, außer dass Cyclohexylethyldimethoxysilan in Di-cyclopentylmethoxysilan geändert wurde und der feste Katalysatorbestandteil in 6,43 mg des im vorstehenden Punkt 1 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils geändert wurde.

55

[0151] PP/cat, CXS. $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 39300 g/g, 0,19 Gew.-%. 3334 dl/g bzw. 0,411 g/ml.

Beispiel 11

60

1. Polymerisation von Propylen

[0152] Beispiel 3-1 wurde wiederholt, außer dass der feste Katalysatorbestandteil in 9,73 mg des in Beispiel 1-1 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils geändert wurde.

[0153] PP/cat, CXS, $[\eta]$ und die Schüttdichte betragen 19300 g/g, 1,6 Gew.-%, 1,65 dl/g bzw. 0,385 g/ml.

65

DE 103 00 262 A 1

Vergleichsbeispiel 6

1. Polymerisation von Propylen

5 [0154] Beispiel 11-1 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 7,53 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.
[0155] PP/cat betrug 26800 g/g und der CXS betrug 1,9 Gew.-%, was höher als der in Beispiel 11 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (1,6 Gew.-%) war. [η] und die Schüttdichte betrugen 1,60 dl/g bzw. 0,383 g/ml.

10

Beispiel 12

1. Polymerisation von Propylen

15 [0156] Ein 3 l-Edelstahlautoklav wurde mit Argon gespült, 2,6 mmol Triethylaluminium, 0,26 mmol 1,3-Dioxolan, 0,26 mmol 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan und 16,92 mg des in Beispiel 2-2 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Anschließend wurde Wasserstoff in einer einem Partialdruck von 0,033 MPa entsprechenden Menge zugegeben. Weiter wurden 780 g verflüssigtes Propylen eingebracht. Die Temperatur des Autoklaven wurde auf 80°C erhöht und die Polymerisation 1 Stunde bei 80°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerisation wurde das nicht umgesetzte Monomer entfernt. Das hergestellte Polymer wurde unter verminderter Druck getrocknet, wobei 170 g Polypropylenpulver erhalten wurden.
20 [0157] PP/cat, CXS, [η] und die Schüttdichte des Polymers betrugen 10000 g/g, 1,2 Gew.-%, 1,55 dl/g bzw. 0,370 g/ml.

25

Vergleichsbeispiel 7

1. Polymerisation von Propylen

[0158] Beispiel 12 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde und 8,64 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden.
30 [0159] PP/cat betrug 17900 g/g; und der CXS betrug 1,5 Gew.-%, was höher als der in Beispiel 12 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (1,2 Gew.-%) war. [η] und die Schüttdichte betrugen 1,65 dl/g bzw. 0,393 g/ml.

35

Beispiel 13

1. Polymerisation von Propylen

[0160] Ein 0,1 l-Edelstahlautoklav wurde mit Argon gespült, 0,57 mmol Triethylaluminium, 0,057 mmol 1,3-Dioxolan 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und 3,9 mg des in Beispiel 2-2 erhaltenen festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Anschließend wurden 40 g verflüssigtes Propylen eingebracht. Danach wurde die Temperatur des Autoklaven auf 60°C erhöht und die Polymerisation 1 Stunde bei 60°C fortgesetzt. Nach vollständiger Polymerisation wurde das nicht umgesetzte Monomer entfernt. Das hergestellte Polymer wurde unter verminderter Druck getrocknet, wobei 24,8 g Polypropylenpulver erhalten wurden. PP/cat und der CXS betragen 6400 g/g bzw. 3,8 Gew.-%.

45

Beispiel 14

1. Polymerisation von Propylen

[0161] Beispiel 13 wurde wiederholt, außer dass 0,114 mmol 1,3-Dioxolan verwendet wurden und 5,3 mg des festen Katalysatorbestandteils verwendet wurden. PP/cat und CXS betragen 5100 g/g bzw. 3,1 Gew.-%.
50 [0162] Beispiel 13 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan in 0,057 mmol 1,3-Dioxan geändert wurde und 3,5 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden. PP/cat und CXS betragen 6200 g/g bzw. 4,3 Gew.-%.

55

Beispiel 15

1. Polymerisation von Propylen

60 [0163] Beispiel 13 wurde wiederholt, außer dass 1,3-Dioxolan nicht verwendet wurde, 4,0 mg des festen Katalysatorbestandteils eingebracht wurden und die Polymerisationsdauer in 42 Minuten geändert wurde.
[0164] PP/cat betrug 9600 g/g; und der CXS betrug 52 Gew.-%, was höher als der in Beispiel 13 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan erhaltene (3,8 Gew.-%) war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2) und einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur miteinander umfaßt. 5
2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, wobei der feste Katalysatorbestandteil weiter einen Ester einer organischen Säure oder einen Ether umfaßt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, wobei der feste Katalysatorbestandteil mit einem Verfahren hergestellt wird, das den Schritt des Inkontaktbringens (1) eines festen Bestandteils mit einem Magnesiumatom, einem Titanatom und einem Kohlenwasserstoffoxyrest, (2) einer Halogenverbindung mit Halogenierungsfähigkeit und (3) einem Elektronendonor und/oder einem organischen Säurehalogenid umfaßt. 10
4. Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers, umfassend den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, der mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt wurde. 15
5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer Alkoxyisiliciumverbindung (4) miteinander umfaßt. 20
6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 5, wobei die Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- eine Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur umfaßt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 5, wobei der feste Katalysatorbestandteil weiter einen Ester einer organischen Säure oder einen Ether aufweist. 25
8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 5, wobei der feste Katalysatorbestandteil mit einem Verfahren hergestellt wird, das den Schritt des Inkontaktbringens (1) eines festen Bestandteils mit einem Magnesiumatom, Titanatom und einem Kohlenwasserstoffoxyrest, (2) einer Halogenverbindung mit Halogenierungsfähigkeit und (3) einem Elektronendonor und/oder einem organischen Säurehalogenid umfaßt. 30
9. Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers, umfassend den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, der mit dem Verfahren nach Anspruch 5 hergestellt wurde.
10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer 1,3-Diethylenverbinding (4) miteinander umfaßt. 35
11. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 10, wobei die Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- eine Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur umfaßt. 40
12. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 10, wobei der feste Katalysatorbestandteil weiter einen Ester einer organischen Säure oder einen Ether aufweist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefmpolymerisation nach Anspruch 10, wobei der feste Katalysatorbestandteil mit einem Verfahren hergestellt wird, das den Schritt des Inkontaktbringens (1) eines festen Bestandteils mit einem Magnesiumatom, Titanatom und einem Kohlenwasserstoffoxyrest, (2) einer Halogenverbindung mit Halogenierungsfähigkeit und (3) einem Elektronendonor und/oder einem organischen Säurehalogenid umfaßt. 45
14. Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers, umfassend den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, der mit dem Verfahren nach Anspruch 10 hergestellt wurde. 50
15. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, das den Schritt des Inkontaktbringens eines festen Katalysatorbestandteils (1) mit Ti, Mg und einem Halogen als wesentliche Bestandteile, einer Organoaluminiumverbindung (2), einer Verbindung (3) mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- und einer Piperidinverbindung (4) miteinander umfaßt.
16. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 15, wobei die Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- eine Verbindung mit einer Bindungsgruppe -C-O-C-O-C- in einer geschlossenen Ringstruktur umfaßt. 55
17. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 15, wobei der feste Katalysatorbestandteil weiter einen Ester einer organischen Säure oder einen Ether aufweist.
18. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation nach Anspruch 15, wobei der feste Katalysatorbestandteil mit einem Verfahren hergestellt wird, das den Schritt des Inkontaktbringens (1) eines festen Bestandteils mit einem Magnesiumatom, Titanatom und einem Kohlenwasserstoffoxyrest, (2) einer Halogenverbindung mit Halogenierungsfähigkeit und (3) einem Elektronendonor und/oder einem organischen Säurehalogenid umfaßt. 60
19. Verfahren zur Herstellung eines α -Olefinpolymers, umfassend den Schritt der Homopolymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur α -Olefinpolymerisation, der mit dem Verfahren nach Anspruch 15 hergestellt wurde. 65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)